Ueber die Auslöschung der Jod-Fluoreszenz durch Magnetfelder und durch Fremdgase.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde.

genehmigt von der

Philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Berlin

von

Wolfgang Berg

aus Göttingen in Berlin

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Juli 1932

Tag der Promotion: 10. Dezember 1932

94

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Referenten:
Prof. Dr. Peter Pringsheim
Prof. Dr. Walter Nernst

Die Molekularintensität von mit weißem Licht angeregter Jodfluoreszenz wird als Funktion des Joddruckes mit und ohne Magnetfeld gemessen. Ein konstantes Magnetfeld sollte wie ein konstanter Fremdgaszusatz wirken. Dies ist jedoch nicht der Fall. Es ergibt sich außer der bekannten Auslöschung durch das Feld eine Vergrößerung des Stoßquerschnitts der Jodmoleküle. Die Auslöschung der Jodfluoreszenz durch N_2, O_2, Ar wird mit und ohne Magnetfeld gemessen. Es kommt auch hier ein vergrößerter Stoßquerschnitt heraus. Bei konstanten Fremdgaszusätzen wird die Molekularintensität in Abhängigkeit vom Joddruck untersucht. Aus der ganzen Untersuchung zeigt sich, daß sich die Wirkungen von Joddruck, Fremdgas und Magnetfeld in der Regel nicht im Stern-Volmerschen Sinne addieren.

Die Erscheinung der magnetischen Auslöschung der Jodfluoreszenz, 1913 von Steubing[1]) entdeckt, ist lange völlig unaufgeklärt geblieben. Franck und Grotrian[2]) versuchten sie dadurch zu erklären, daß das Magnetfeld eine Dissoziation der Moleküle bewirken solle und Turner[3]) präzisierte das dahin, daß das Magnetfeld zu einer Prädissoziation Anlaß gebe, indem ein Auswahlverbot durch das Magnetfeld aufgehoben wird.

Durch den Umstand, daß die Stärke der Absorption durch das Magnetfeld nur unwesentlich geändert wird[1]), war schon klar, daß das Magnetfeld nur den angeregten, nicht den Grundzustand verändert. Turner regte die verschiedenen Schwingungszustände des Jodmoleküls durch monochromatische Einstrahlung einzeln an und zeigte, daß die verschiedenen Zustände durch das Magnetfeld ganz verschieden stark ausgelöscht werden. Diese Erscheinung ist analog zu der aus der Bandenspektroskopie als „Prädissoziation" bekannten.

Nach Turner soll das Magnetfeld ein Auswahlverbot aufheben, das bei ungestörtem Jod den Eintritt der Prädissoziation verhindert. Durch das Magnetfeld soll demnach die Lebensdauer des Jodmoleküls für bestimmte Schwingungszustände verkürzt werden. Die beobachtete Verkleinerung der magnetischen Auslöschung bei Erhöhung des Joddampfdruckes, d. h. durch

[1]) W. Steubing, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 1181, 1913; Ann. d. Phys. **58**, 55, 1919.
[2]) J. Franck u. W. Grotrian, ZS. f. Phys. **6**, 35, 1921.
[3]) L. A. Turner, ebenda **65**, 471, 1930.

Verkürzung der Lebensdauer durch Zusammenstöße stimmt mit dieser Erklärung; denn wenn die Lebensdauer der Moleküle auf beliebige Weise verkürzt wird, nimmt die Wahrscheinlichkeit für eine weitere Verkürzung ab. Der Schluß scheint erlaubt, daß die Wirkung eines konstanten Magnetfeldes ebenso sein muß wie die einer konstanten Menge irgendeines auslöschenden Fremdgases, wenn die Vorstellung richtig ist, daß es sich hier um Prädissoziation handelt. Schwächt man die Intensität der Jodfluoreszenz durch Fremdgaszusatz oder Eigendruckerhöhung, so muß sich die Wirkung eines zusätzlichen Magnetfeldes nach den von Stern und Volmer[1]) aufgestellten Gleichungen dazu fügen. Durch eine systematische Untersuchung der Auslöschung der Jodfluoreszenz durch Fremdgas, Joddruckerhöhung und durch Magnetfeld ließe sich also diese Vorstellung prüfen.

Über die Auslöschung der Jodfluoreszenz durch Jod selbst, durch Fremdgas und durch Magnetfelder gibt es nur wenige quantitative Angaben. Wood und Speas[2]) haben die Auslöschung durch Jod selbst, Wood und Franck[3]) und Wood[4]) haben die Wirkung verschiedener Fremdgase auf Jod untersucht. Stern und Volmer haben die Wood-Speassche Kurve der Druckabhängigkeit der Molekularintensität der Fluoreszenz auf richtige Joddrucke korrigiert. Von Wood stammt eine — anscheinend geschätzte — Angabe über die magnetische Auslöschung bei höheren Joddrucken: Von einem Sättigungsdruck an, der einer Temperatur von etwa 30° C entspricht, soll die Fluoreszenz magnetisch nicht mehr geschwächt werden, vorher soll die relative Schwächung stetig abnehmen.

Zur Beantwortung der aufgestellten Fragen waren also neue Messungen notwendig.

Experimentelles.

Die Fluoreszenz wurde in allen Fällen mit dem weißen Licht einer Kohlenbogenlampe angeregt. Die Lampe, eine 10 Amp.-Uhrwerklampe von Zeiss, war etwa 2,5 m vom Fluoreszenzgefäß und vom Magneten aufgestellt, um Beeinflussungen der Lampe durch den Magneten zu vermeiden. Der Krater der Lampe befand sich im Brennpunkt eines achromatischen Kondensors und wurde mit einer zweiten achromatischen Linse zwischen den Magnetpolen abgebildet. Der Magnet war ein Du Bois-Ringmagnet von Hartmann & Braun, die Polschuhe waren kegelförmig, vorn abgestumpft und etwa 12 mm voneinander entfernt. Das inhomogene Feld mag bei

[1]) O. Stern u. M. Volmer, Phys. ZS. **20**, 183, 1919.
[2]) R. W. Wood u. W. P. Speas, ebenda **15**, 317, 1914.
[3]) R. W. Wood u. J. Franck, Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 72, 1911.
[4]) R. W. Wood. ebenda **13**, 78, 1911.

10 Amp. eine Maximalfeldstärke von 20000 Gauß gehabt haben[1]). Es wurde immer nur diese eine Feldstärke benutzt. Das Fluoreszenzgefäß hatte die Form der Fig. 1. Der Joddruck konnte durch die Temperatur des Ansatzrohres, in dem sich das feste Jod befand, eingestellt werden. Das Gefäß konnte ohne Verrückung an einen Diffusionspumpensatz unter Zwischenschalten eines fettfreien, magnetisch betätigten Ventils angeschmolzen und wieder abgezogen werden. Fremdgaszusätze wurden bis

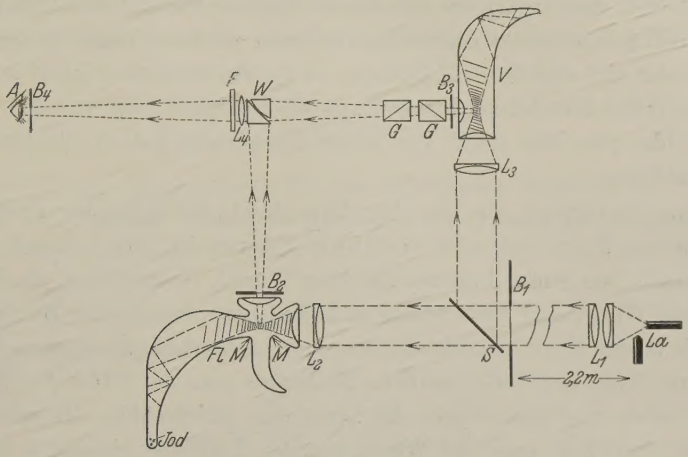

Fig. 1. Schema der Versuchsanordnung. Grob gestrichelt: Strahlengang der Beleuchtung, fein gestrichelt: Strahlengang des Fluoreszenzlichts. $L\alpha$ die Bogenlampe, B_1 eine Blende, S der Spiegel, der den Strahlengang in zwei Teile teilt, L_2 und L_3 zwei gleiche Linsen, die den Lampenkrater in dem Fluoreszenzgefäß Fl und dem Vergleichsgefäß V abbilden. Das Magnetfeld steht senkrecht zur Zeichenebene, die Polschuhe befinden sich am Kreuzungspunkt der beiden verlängert zu denkenden, mit M bezeichneten Pfeile. Im Photometerstrahlengang sind B_2 und B_3 zwei Blenden, die durch die Linse L_4 durch den Photometerwürfel W hindurch auf die dicht am Auge A befindliche Blende B_4 abgebildet werden. $G - G$ sind zwei Glansche Prismen, die das Vergleichlicht meßbar zu schwächen gestattten. F ist ein Farbfilter.

1,3 mm Hg mit einem McLeod, darüber hinaus mit einem abgekürzten Hg-Barometer von 15 mm lichter Weite, das mit einem Kathetometer abgelesen wurde, gemessen. Der verwendete Sauerstoff wurde einer Bombe entnommen, verflüssigt und in den Vorratsballon destilliert, der Stickstoff durch Verpuffen von Natriumacid gewonnen, das Argon entstammte einer 99,9%igen Bombe von Linde, das Jod war von Kahlbaum, reinst, zur Analyse.

---

[1]) Dieser Schätzung liegt eine Messung mit einer Bi-Spirale zugrunde, die zum Teil aus der Stelle größter Feldstärke herausragte und eine Feldstärke von 18000 Gauß ergab.

Das Fluoreszenzlicht wurde von oben her beobachtet und seine Helligkeit mit der eines Vergleichsfluoreszenzgefäßes verglichen. Zu diesem Zweck war ein Spiegel zum Teil in das von der Bogenlampe kommende quasiparallele Büschel hineingestellt, der einen Teil des Lichtes nach oben warf, wo es durch einen zweiten, dem vor dem Magneten stehenden ganz gleichen Achromaten in dem Vergleichsgefäß konzentriert wurde.

Das Vergleichsgefäß war mit Joddampf von konstanter Dichte beschickt, d. h. das Ansatzrohr mit dem Jodkristall war auf eine Temperatur von 17° C gebracht und dann abgeschmolzen worden. Wenn die Zimmertemperatur sich also über 17° befindet, ist die Fluoreszenzhelligkeit in einem solchen Gefäß hinreichend konstant, da die Helligkeit zwar von der Dichte des Joddampfes sehr stark, von seiner Temperatur jedoch praktisch gar nicht abhängt.

Das Photometer war von dem Typ, der in der Literatur unter dem Namen von Rayleigh oder Gehlhoff bekannt ist. Es bestand in der Hauptsache aus einem Lummer-Brodhun-Würfel. Unmittelbar am Würfel zwischen Würfel und Auge befand sich eine Linse von solcher Brennweite, daß die beiden Fluoreszenzlichtquellen durch sie auf das 25 cm vom Würfel entfernte Auge abgebildet wurden. So konnte man die Felder des Würfels scharf sehen und hatte durch die Linse eine gleichmäßige Helligkeit der Felder. Zwischen Auge und Würfel konnten Farbfilter eingesetzt werden. Zwischen Vergleichsgefäß und dem Photometerwürfel befand sich ein Paar Glanscher Prismen, eines davon mit Teilkreis drehbar, um das Vergleichslicht meßbar schwächen zu können.

Der ganze Aufbau war aus Messingstangen und Klammern aufgeführt, um Störungen in der recht heiklen optischen Justierung zu vermeiden. Trotz der geringen Streuung des fast geschlossenen magnetischen Kreises erwies sich diese Maßnahme als notwendig.

Theoretisches.

Mit der Quantenvorstellung und unter der Voraussetzung, daß jeder gezählte Stoß auslöscht und daß sich die Stoßzahlen zweier verschiedener Gase einfach addieren, also keine Kopplungen zwischen den Stoßwirkungen zweier Gase auftreten, erhält man nach Stern und Volmer[1]) folgende Beziehung:

$$J = \frac{J_0}{1 + \sum_i k_i p_i}. \qquad (1)$$

[1]) l. c.

Darin ist J die jeweilige Intensität, J_0 die Intensität ohne Störung durch Stöße, p_i ist der Druck des i-ten Fremdgases, k_i eine für das Fremdgas, aber auch für das angeregte Molekül spezifische Konstante. Die Summe ist über die verschiedenen Fremdgase zu nehmen.

Beim Jod hat man außer der Auslöschung durch ein zugesetztes Fremdgas auch noch die „Eigenauslöschung" des Jods zu berücksichtigen. Da schon durch die Zusammenstöße der Jodmoleküle untereinander ihre Lebensdauer herabgesetzt wird, muß die Wirkung eines Fremdgases bei höherem Joddruck geringer sein als bei niedrigerem. Man erhält Kurven von der Form:

$$J = \frac{J_0}{1 + K + k_F p_F}, \tag{2}$$

wobei $K = k_{\text{Jod}} \cdot p_{\text{Jod}} = \text{const}$ für den betreffenden Joddruck ist, k_F und p_F für das Fremdgas charakteristisch sind. Man kann die Gleichung auf die einfachere Form:

$$J = \frac{J_0'}{1 + k \cdot p} \tag{3}$$

bringen, wenn man einführt:

$$J_0' = \frac{J_0}{1 + K}, \qquad k = \frac{k_F}{1 + K}. \tag{3'}$$

Man sieht, daß sich bei Addition mehrerer Einflüsse, wie Joddruckerhöhung, Fremdgaszusatz oder Magnetfeld die Kurve für den Fall, daß nur der Joddruck oder nur der Fremdgasdruck geändert wird, immer durch eine Gleichung:

$$J = \frac{J_0}{1 + k p}$$

darstellen lassen muß. Man erhält diese Kurven, wenn man $1/J$ statt J aufträgt, als gerade Linien, die man, wenn nötig, besonders gut auf den Druck 0 extrapolieren kann.

Die von Wood und Franck[1]) angegebenen Auslöschungskurven der Jodfluoreszenz durch Fremdgase haben den Mangel, daß nicht gesagt wird, bei welchem Joddruck sie gemessen sind. Das Ergebnis muß nach dem Vorigen für verschiedene Joddrucke verschieden ausfallen. Wenn man die spezifische Auslöschung eines Fremdgases haben will, dann muß man aus der bekannten Kurve der Auslöschung der Jodfluoreszenz durch Jod und der bei bestimmtem Joddruck gemessenen Kurve der Auslöschung

[1]) l. c.

durch Fremdgas aus der Gleichung (3') die Konstante k_F für das Fremdgas beim Joddruck 0 berechnen.

Vergleicht man zwei Auslöschungskurven — gleichgültig, ob die Auslöschung durch Joddruckerhöhung oder durch Fremdgaszusatz erfolgt ist —, von denen die eine mit, die andere ohne Magnetfeld gemessen sein soll, so muß die Kurve mit Magnetfeld die Form haben:

$$J_m = \frac{J_0}{1 + c + k\,p} = \frac{J_{0\,m}}{1 + k_m\,p} \qquad \left.\begin{aligned} J_{0\,m} &= \frac{J_0}{1 + c} \\ k_m &= \frac{k}{1 + c} \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

wenn die Kurve ohne Feld die Form

$$J = \frac{J_0}{1 + k\,p}$$

hatte. Der Ausdruck $\frac{J - J_m}{J}$, die relative magnetische Auslöschung in Abhängigkeit vom Gasdruck hat dann folgende Form:

$$A = \frac{J - J_m}{J} = \frac{c}{1 + c + k\,p}$$

oder

$$A = \frac{A_0}{1 + k_m\,p}, \qquad \text{wobei} \quad \left.\begin{aligned} A_0 &= \frac{c}{1 + c} \\ k_m &= \frac{k}{1 + c}. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Der Verlauf einer Kurve mit konstantem Magnetfeld (k_m) ist also eindeutig bestimmt durch den Verlauf der Kurve ohne Feld (k), wenn man die Differenz der beiden Kurven beim Druck 0 (c) kennt.

Man kann mit folgendem System von Messungen alle Fragen über die Auslöschung beantworten:

1. Eine Messung der Molekularintensität von reinem Jod als Funktion des Joddrucks ohne und mit Magnetfeld gibt Antwort auf die Frage, ob das Feld, wie gefordert, sich bei jedem Joddruck wie eine konstante Menge Fremdgas verhält.

2. Messungen der Auslöschung der Fluoreszenz durch Fremdgase und Magnetfeld bei konstantem Joddruck geben weiteres Material zu der Frage 1. und ergeben durch Benutzung der Messung 1. die spezifischen Auslöschungskonstanten der Gase k_F beim Joddruck 0.

3. Messungen der Auslöschung durch Joddruckerhöhung bei konstantem Fremdgaszusatz vervollständigen das Zahlenmaterial.

Messungen an reinem Jod.

Die Kurve der Molekularintensität von Jod für verschiedene Joddrucke ist zuerst von Wood und Speas[1]) gemessen, dann von Stern und Volmer[2]) auf richtige Joddrucke umgerechnet worden. Es wurden von den Verfassern die bei verschiedenen Joddrucken verschiedene Absorption des erregenden Lichtes und Reabsorption des Fluoreszenzlichts nicht berücksichtigt[3]).

Hier wurde die Molekularintensität besonders nach kleinen Drucken hin verfolgt, um auf den Druck 0 extrapolieren zu können, und eine annähernde Korrektur auf Absorption und Reabsorption wurde angebracht. Diese wurde auf folgende Weise bestimmt: Vor und hinter dem Fluoreszenzgefäß wurde je ein Gefäß mit planparallelen Wänden, das ausgepumpt und mit Jod beschickt war, aufgestellt. Die lichte Weite der Gefäße entsprach den vom erregenden bzw. vom Fluoreszenzlicht zu durchsetzenden Strecken im Fluoreszenzgefäß. Das Fluoreszenzgefäß wurde mit Jod von geringem Druck gefüllt ($p = 0{,}027$ mm Hg) und die Absorption und Reabsorption bei Verändern des Joddrucks in den Absorptionströgen gemessen. (Die Kurve (Fig. 2) gibt den Faktor, mit dem man einen gemessenen Intensitätswert multiplizieren muß, um den auf Absorption korrigierten zu erhalten.)

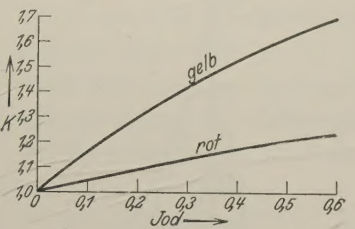

Fig. 2. Absorptionskorrektur.
Die Kurven geben den Korrekturfaktor K für verschiedene Joddrucke und für zwei Filterfarben an. Der Korrekturfaktor ist die Zahl, mit der man einen gemessenen Wert der Fluoreszenzintensität multiplizieren muß, um den korrigierten Wert zu erhalten.

Die so ausgeführte Korrektur ist noch nicht vollkommen sauber insofern, als die mögliche Formänderung der Absorptionslinien im zu erregenden Joddampf dabei nicht berücksichtigt worden ist. Eine Möglichkeit, auch das noch zu berücksichtigen, besteht darin, den Druck im Fluoreszenzgefäß bei der Messung der Korrektur auch noch zu ändern, ihn mit dem in den Absorptionströgen gleich zu machen. Eine solche Verfeinerung würde aber wohl am Resultat wenig ändern.

Die auf Absorption und Reabsorption korrigierte Kurve der Molekularintensität bei verschiedenen Joddrucken ist als eine Stern-Volmer-Kurve (im folgenden als S—V-Kurve bezeichnet) mit der spezifischen Konstante

$$k = 13{,}-$$

[1]) l. c.
[2]) l. c.
[3]) Vgl. P. Pringsheim, ZS. f. Phys. **5**, 130, 1921.

(vgl. Fig. 3) gut darstellbar, während die unkorrigierte Kurve die S—V-Beziehung schlecht erfüllt[1]). Ebenfalls als durch eine S—V-Kurve gut darstellbar erweist sich die mit Magnetfeld aufgenommene Kurve,

$$k_m = 9{,}24.$$

Die Korrektur für die mit Magnetfeld aufgenommene Kurve wurde ebenso wie die der Kurve ohne Feld bewerkstelligt. Man ist dazu berechtigt, weil man aus den Beobachtungen von Steubing[2]) weiß, daß die Stärke der Absorption sich im Magnetfeld nicht merklich ändert und weil man mit weißem Licht anregt.

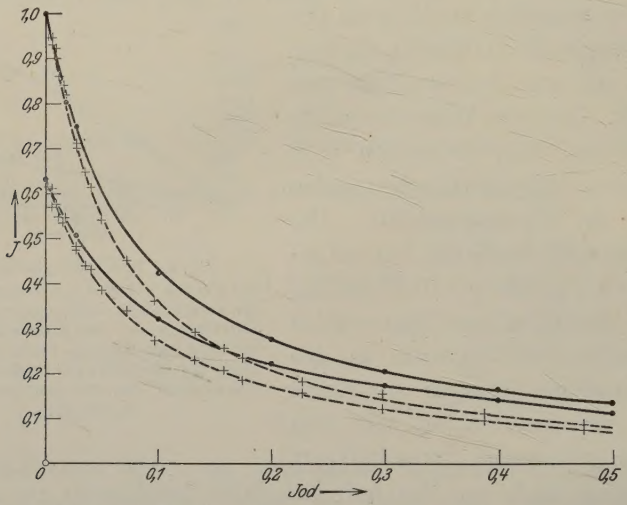

Fig. 3. Molekulare Fluoreszenzintensität von Jod in Abhängigkeit vom Joddruck + und gestrichelt: gemessene Kurven; ausgezogen: S—V-Kurven ($k = 13{,}-$) und ($k_m = 9{,}24$). ● sind aus den gemessenen Kurven entnommene und auf Absorption und Reabsorption korrigierte Punkte.

Die beiden Kurven mit und ohne Feld stehen jedoch nicht in dem von der Theorie [Gleichung (4), (5)] geforderten Verhältnis: Aus den zum Druck 0 extrapolierten Intensitäten ergibt sich ein anderer Term c ($c = 0{,}59$) als aus dem Verlauf der beiden Kurven, d. h. aus den spezifischen Konstanten ($c = 0{,}41$). Die Wirkung des Magnetfeldes bei höheren Joddrucken ist stärker als nach der bei kleinen Drucken zu erwarten ist. Man

[1]) Die in der Arbeit von Stern und Volmer gebrachte Kurve stimmt ungefähr ebenso gut mit der S—V-Beziehung wie die hier gemessene unkorrigierte Kurve.

[2]) l. c.

kann das auch so auffassen, daß durch das Magnetfeld außer der Wirkung der direkten Auslöschung noch eine Vergrößerung des Wirkungsquerschnitts der Zusammenstöße der Jodmoleküle eintritt. Diese Vorstellung ist mit dem Bild der Prädissoziation auch durchaus vereinbar. Wenn durch das Magnetfeld eine neue Möglichkeit zum Zerfall der Moleküle eröffnet wird, dann ist es gut denkbar, daß eine Störung durch Stoß, die früher wegen ihrer Kleinheit keine auslöschende Wirkung auf das Molekül haben konnte, jetzt ausreicht, um das Molekül auf diesen neuen „Zerfallsweg" zu bringen. Diese Vorstellung erscheint um so mehr berechtigt, als durch zwei Arbeiten von Turner[1]) und von Loomis und Fuller[2]) wahrscheinlich gemacht wird, daß auch die Wirkung eines Fremdgases nach der Vorstellung von Franck und Grotrian[3]) mindestens zum Teil in einer Art Prädissoziation besteht, daß also Stöße zum Zerfall der Moleküle führen können.

Mit Hilfe der kinetischen Gastheorie kann man aus den Messungen leicht die Änderung des Wirkungsquerschnitts berechnen, die ein Molekül bei Einschalten des Magnetfeldes erleidet. Bei der Ableitung der S—V-Beziehung kommt man auf folgende Gleichung:

$$J = \frac{J_0}{1 + \frac{k_z}{k_s}},$$

wobei J und J_0 die oben angegebenen Bedeutungen der Intensitäten mit und ohne auslöschende Stöße haben, k_s die Zahl der Ausstrahlungen pro Sekunde im Vakuum, $T = 1/k_s$ die Vakuumlebensdauer, k_z die Zahl der vernichtenden Stöße pro Sekunde, also $T = 1/k_z$ die Stoßzeiten sind. Die Stoßzeit wird nach Stern und Volmer angesetzt zu

$$T = a/p.$$

Diese Gleichung ergibt sich aus der Gastheorie, der man entnimmt:

$$T = \frac{l}{v} \text{ und } p = \frac{m v^2}{4 \pi \sigma^2 l},$$

wobei l die mittlere freie Weglänge, v die $\sqrt{\ }$ aus dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat, σ der Wirkungsquerschnitt ist.

Man bekommt also

$$a = \frac{m v}{4 \pi \sigma^2}$$

---

[1]) L. A. Turner, Phys. Rev. (2) **38**, 574, 1931.
[2]) F.W. Loomis u. H. Q. Fuller, ebenda (2) **39**, 180, 1932.
[3]) l. c.

und die S—V-Kurvenform

$$J = \frac{J_0}{1 + \frac{T}{a} p} = \frac{J_0}{1 + k p},$$

worin schließlich

$$k = \frac{T \cdot 4 \pi \sigma^2}{m v} = C \sigma^2$$

ist. Führt man die Abweichung des aus den Anfangsintensitäten mit und ohne Magnetfeld berechneten k_{Th} von dem gemessenen k_m auf den veränderten Stoßquerschnitt zurück, so ergibt sich das Verhältnis des geänderten (σ_m) zu dem ungeänderten Querschnitt (σ) als das Verhältnis der Wurzeln aus den beiden Konstanten k_{Th} und k_m, und unter Benutzung der Zahlen:

$$\sqrt{\frac{k_m}{k_{\mathrm{Th}}}} = \frac{\sigma_m}{\sigma} = \frac{1{,}28}{1}.$$

Wegen der benutzten Anregung mit weißem Licht stellt eine solche Aussage natürlich nur einen groben Mittelwert dar, der unter anderem auch von der spektralen Empfindlichkeit des Auges des Beobachters abhängen muß. Saubere Ergebnisse lassen sich nur mit monochromatischer Anregung und spektraler Zerlegung gewinnen, wobei der Arbeitsaufwand ein sehr viel größerer sein würde. Solche Versuche sind in Aussicht genommen worden.

Es wurde nebenbei die Frage untersucht, ob beim Jod nur auslöschende oder vielleicht auch überführende Stöße der Jodmoleküle untereinander vorkommen, wie man sie vom Zusammenstoß von Jod mit Edelgasen her kennt. Bei solchen Stößen wird ein Teil der Anregungsenergie in kinetische Energie der Stoßpartner umgewandelt, der Rest in Form von röterem Licht ausgestrahlt. Würde das beim Jod auftreten, so müßte man ein Überwiegen des röteren Teils des Spektrums bei Erhöhung des Joddrucks erwarten. Man hat, um das zu untersuchen, nur das Verhältnis der Fluoreszenzintensitäten durch ein rotes und ein zu diesem komplementäres grünes Filter bei verschiedenen Joddrucken zu bestimmen. Bei diesem Versuch ergab sich ein Überwiegen des roten Teils des Spektrums gegen den grünen bei höheren Joddrucken. Bei eingehenderer Untersuchung stellte sich jedoch heraus, daß dieser Effekt durch die für den roten Teil des Spektrums im Vergleich zum grünen viel geringere Absorption und Reabsorption zustande kam.

Messungen an Jod mit Fremdgasen.

Sauerstoff. Die Auslöschungskurven für Jod durch Sauerstoff mit und ohne Magnetfeld lassen sich ziemlich gut durch S—V-Kurven darstellen. Sie wurden bei einem Joddruck von 0,17 mm Hg aufgenommen. Der Joddruck wurde durch ein Wasserbad in einem Dewargefäß konstant gehalten, in das das Ansatzrohr des Fluoreszenzgefäßes eintauchte (vgl. Fig. 1). Die Auslöschungskonstanten ergaben sich zu

$$k = 0{,}633,$$
$$k_m = 0{,}531.$$

Der Term c, der sich aus den Intensitäten ohne Sauerstoff ergibt ($c = 0{,}29$), ist wie bei der Messung an reinem Jod größer als der, der sich aus den beiden Abfallkonstanten k, k_m errechnen läßt ($c = 0{,}19$). Es ist also wieder die magnetische Auslöschung bei hohen Drucken zu groß gegenüber der bei kleinen Drucken.

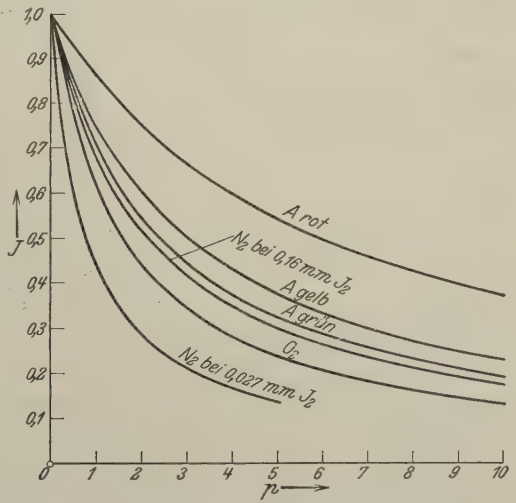

Fig. 4. Auslöschung der Jodfluoreszenz durch verschiedene Fremdgase (Joddruck 0,16 mm). Man beachte die verschieden starke Auslöschung durch Stickstoff bei verschiedenen Joddrucken sowie die Unterschiede bei Argon für die verschiedenen Filterfarben.

Aus der bekannten Auslöschungskurve für reines Jod lassen sich jetzt die spezifischen Konstanten für Sauerstoff, auf den Joddruck 0 reduziert, berechnen [Gleichung (3′)]:

$$k_F = 2{,}03,$$
$$k_{F\,m} = 1{,}36.$$

Die Darstellung durch S—V-Kurven gibt aber die Resultate insofern noch nicht gut wieder, als die Differenzkurve $\frac{J - J_m}{J}$ aus den Meßwerten selbst und aus den durch die Konstanten k festgelegten Kurven verschieden herauskommt. Abweichungen, die so klein sind, daß man sagen würde, die S—V-Beziehung sei an der einzelnen Kurve gut erfüllt, äußern sich in der Differenzkurve naturgemäß noch sehr stark. Es wird deshalb zu jeder Messung auch noch die aus den Messungen sich ergebende Differenz-

kurve gebracht (Fig. 5). Die gestrichelte Kurve in den Figuren gibt die Kurve an, die man erhielte, wenn das Magnetfeld sich genau wie ein Fremdgas verhielte (c aus den Intensitäten beim Fremdgasdruck 0 berechnet).

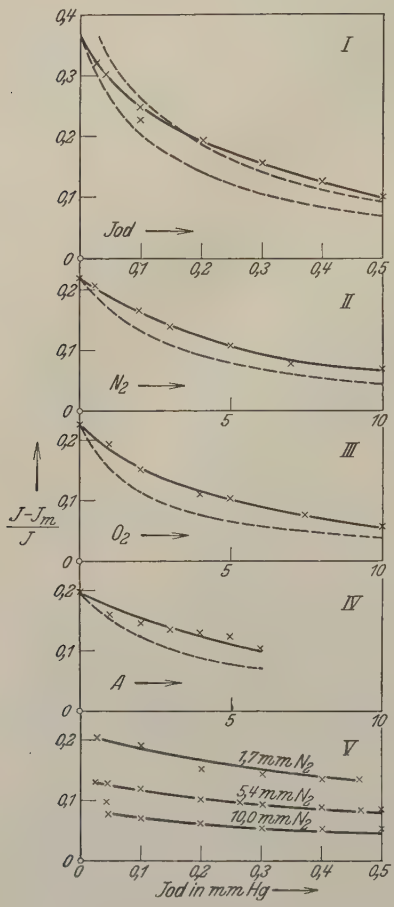

Fig. 5. Relative magnetische Auslöschung der Jodfluoreszenz. × und ausgezogen die gemessenen Kurven, gestrichelt die theoretischen Kurven, I für reines Jod, II, III, IV für Stickstoff, Sauerstoff, Argon bei konstantem Joddruck, V für variierten Joddruck bei drei konstanten Stickstoffzusätzen. Die theoretische Kurve ist in I an zwei verschiedenen Stellen mit der gemessenen zum Schnitt gebracht.

Stickstoff. Ähnliche Ergebnisse erhält man bei der Auslöschung durch Stickstoff. Bei Stickstoff wurden zwei Paar Kurven für 0,16 und 0,027 mm Joddruck gemessen. Beide lassen sich durch S—V-Kurven ziemlich schlecht darstellen, die Abweichungen sind deutlich systematischer Natur. Das gilt sowohl für die Kurven ohne als auch für die mit Magnetfeld. Deswegen läßt sich hier eine Betrachtung über die magnetische Auslöschung mit Hilfe der spezifischen Konstanten schlecht anstellen. Für die mit hohem Joddruck aufgenommene Kurve ohne Magnetfeld liegt die Abfallkonstante bei $k = 0{,}455$ bis $0{,}480$. Reduziert auf den Joddruck 0 ergibt das $k_F = 1{,}42$ bis $1{,}50$.

In der Fig. 5 ist die aus der Auslöschung beim Stickstoffdruck 0 berechnete Kurve wie bei Sauerstoff gestrichelt eingetragen, sie liegt auch hier tiefer als die gemessene Kurve $\frac{J-J_m}{J}$. Die Abweichungen in den spezifischen Konstanten sind bei der bei niedrigem Joddruck aufgenommenen Kurve noch größer, es ist

$$k = 1{,}14 \text{ bis } 1{,}33.$$

Auf Joddruck 0 reduziert gibt das

$$k_F = 1{,}54 \text{ bis } 1{,}80.$$

Man ersieht aus der Verschiedenheit dieser Zahlen die schlechte Übereinstimmung der Kurvenform mit der von der Theorie geforderten. Die Ab-

weichungen sind systematischer Natur: Zur Darstellung der Messungen bei höheren Stickstoffdrucken braucht man die größeren Abfallkonstanten, die Kurve liegt dort tiefer, als man nach dem Anfangsverlauf bei kleinen Drucken erwarten sollte.

Eine Erklärungsmöglichkeit dafür wäre, daß durch den Fremdgaszusatz die Absorption und Reabsorption geändert würde. Nach den Ergebnissen von Loomis und Fuller[1]) erscheint ein solcher Effekt auch durchaus denkbar. Um die Möglichkeit zu untersuchen, wurde eine Messung der Absorption und Reabsorption für Fremdgas und verschiedene Joddrucke vorgenommen. Es ergab sich aber eine innerhalb der Fehlergrenzen und innerhalb des untersuchten Druckbereichs gleiche Absorption und Reabsorption mit und ohne Fremdgas.

Argon. Für die Messung der Auslöschung durch Argon wurden verschiedene Vorsatzfilter benutzt, da bekannt ist, daß Edelgase außer auslöschenden auch noch überführende Stöße haben können, man also für den roten Teil (vgl. S. 98) des Spektrums einen anderen Verlauf der Auslöschung erwarten muß als für den grünen. Es wurde mit einem Grünfilter (Schott F 22396), dem auch für alle anderen Messungen verwendeten Gelbfilter und einem Rotfilter (Schott F 21205) gemessen[2]). Die benutzten Rot- und Grünfilter sind für die Jodfluoreszenz praktisch komplementäre Filter, d. h. daß man durch beide zugleich die Fluoreszenz nicht mehr sehen kann. Die Meßgenauigkeit mit rotem und grünem Filter war wegen der geringen Helligkeit nicht groß genug, um über die magnetische Auslöschung genauere Angaben machen zu können, jedoch besteht Grund, anzunehmen, daß die prozentische Auslöschung für die drei Farben gleich ist. Das ist deswegen verwunderlich, weil die Abfallkonstanten, die sich für die drei Farben ergeben, durchaus verschieden sind. Man erhält die Konstanten der Kurven ohne Magnetfeld für Argon

$$\begin{aligned} &\text{Rot} \quad k = 0{,}168, \quad k_F = 0{,}531, \\ &\text{Gelb} \quad k = 0{,}333, \quad k_F = 1{,}05, \\ &\text{Grün} \quad k = 0{,}416, \quad k_F = 1{,}31. \end{aligned}$$

In den Diagrammen der Auslöschung durch Magnetfeld liegt wieder die theoretische Kurve unterhalb der gemessenen. (Die Kurve der magnetischen

[1]) l. c.

[2]) Für die freundliche Unterstützung bei den Messungen im Rot, die ich meiner Rot-Grünblindheit wegen nicht ausführen konnte, danke ich cand. phil. A. F. Turner auch hiermit herzlichst.

Auslöschung entstammt einer zweiten Messung, die nur bis 6 mm Argondruck geführt wurde).

Aus den weiter unten mitgeteilten Meßergebnissen wird sich noch deutlicher zeigen, daß man mit der Umrechnung der gemessenen Abfallkonstanten k auf Joddruck 0 Fehler begeht. Das geht schon deutlich aus den beiden Messungen an Stickstoff hervor, die bei zwei verschiedenen Stickstoffdrucken angestellt sind und bei denen sich verschiedene Konstanten k_F ergeben. Die so berechneten Konstanten sind also nur als eine Annäherung zu betrachten.

Aus den bis jetzt mitgeteilten Messungen geht hervor, daß sich die magnetische Auslöschung zu der Stoßauslöschung des Jods und der Fremdgaszusätze nicht so addiert, als verhielte sich ein konstantes Magnetfeld wie ein konstanter Fremdgaszusatz. Die Darstellung der Meßresultate ist oft nur unbefriedigend durch S—V-Funktionen zu bewerkstelligen, was teils an systematischen Abweichungen liegt, teils auch von der Meßungenauigkeit herrühren mag. Jedenfalls erhält man, wenn man das bei jeder Messung erhaltene Kurvenpaar durch S—V-Funktionen darstellt, aus der Differenz dieser beiden Kurven einen anderen Verlauf der magnetischen Auslöschung $\frac{J - J_m}{J}$, als wenn man dieselbe aus den beiden (nicht S—V-) Kurven abliest, die sich den gemessenen Punkten am besten anschmiegen.

Man kann jedoch eine Betrachtung anstellen, die von der Form der Abfallkurven weitgehend unabhängig ist: Wenn das Magnetfeld die Auslöschung dadurch bewirkt, daß es eine Prädissoziation erzeugt (die also die mittlere Lebensdauer der Moleküle herabsetzt, und deren Wirksamkeit durch eine anderswie erzeugte Änderung der Lebensdauer beeinflußt werden muß), dann muß die Änderung der magnetischen Auslöschung immer gleich sein, wenn man die Intensität, d h. die mittlere Lebensdauer, sei es durch Erhöhung des Joddrucks, sei es durch Fremdgas, um den gleichen Bruchteil schwächt. Es ergibt sich, daß bei gleicher Schwächung durch Sauerstoff und durch Stickstoff (und auch bei Argon durch das gelbe Filter beobachtet, worauf aber wegen der Überführung nach Rot kein großer Wert zu legen ist), die magnetische Schwächung um den gleichen Bruchteil, daß sie aber bei Joddruckerhöhung weit stärker zurückgeht: Schwächt man die Intensität beim Joddruck 0,16 mm durch Stickstoff auf die Hälfte, dann ändert sich die magnetische Auslöschung um 27%, bei der Schwächung der Intensität durch Sauerstoff um den gleichen Bruchteil ändert sich die magnetische Auslöschung um 26%, bei Schwächung

durch Argon um 27 %, dagegen bei Schwächung durch Joddruckerhöhung um 40 %.

Das Ergebnis bedeutet also, wenn man die Vorstellung von der Prädissoziation beibehalten und annehmen will, daß das Aufheben des Auswahlverbots durch das Magnetfeld auch die Stoßradien ändert, das Folgende: Es werden die Stoßradien verschiedener Gase verschieden stark geändert. Am schwächsten ist die Änderung bei Zusammenstößen der Jodmoleküle untereinander, bei Zusammenstößen zwischen Jod und Fremdgasmolekülen sind die Stoßradien stärker verändert.

Messungen bei konstantem Fremdgasdruck.

Bei dem Versuch der Darstellung der Messungen, die mit konstantem Fremdgaszusatz, also mit abgeschmolzenen Gefäßen und mit verändertem Joddampfdruck angestellt wurden, durch S—V-Kurven ergaben sich noch weit größere Schwierigkeiten als bei den bisher erwähnten Messungen. Die oben mitgeteilten systematischen Abweichungen zeigten sich hier noch deutlicher. Um die Abweichungen besser erfassen zu können, wurde folgendes Verfahren zur Auswertung der Kurven benutzt: Aus den gemessenen Intensitäten und den dazugehörigen Joddrucken wurde die molekulare Intensität errechnet und gegen den Joddruck aufgetragen wie bei der Messung an reinem Jod. Durch die Punkte wurde eine möglichst gut anliegende Kurve gezeichnet. Aus dieser Kurve wurden geeignete, also graphisch ermittelte Werte entnommen und (vgl. S. 95) auf Absorption und Reabsorption korrigiert. Mit den so korrigierten Intensitäten wurde eine Kurve $1/J$ gegen den Joddruck aufgetragen. Erfüllen die Messungen die S—V-Beziehung, dann müssen diese Kurven gerade Linien sein:

$$J = J_0 \frac{1}{1 + k \cdot p}; \qquad \frac{1}{J} = \frac{1}{J_0}(1 + k \cdot p) = \frac{1}{J_0} + \frac{k}{J_0} \cdot p.$$

Durch Extrapolation auf den Joddruck 0 läßt sich J_0, k durch die Neigung der Geraden, wobei der Tangens der Neigung dividiert durch J_0 die Konstante k ergibt, bestimmen.

Wenn das Magnetfeld wie eine zugesetzte Fremdgasmenge wirken soll, so müssen die beiden sich ohne und mit Feld ergebenden Geraden parallel laufen, da sowohl J_0/J_{0m} wie k/k_m im Verhältnis $1/1 + c$ zueinander stehen sollen [Gleichung (4)].

Aus den gemessenen Kurven von Jod allein und von Jod mit Fremdgasen sollten sich die Kurven mit Fremdgas und variablem Joddruck berechnen lassen (vgl. S. 93). Es zeigt sich jedoch, daß das wegen der

erwähnten systematischen Abweichungen unmöglich ist (vgl. Tabelle am Schluß). Es wurden Kurven mit Sauerstoff-, Stickstoff- und Argonzusatz gemessen. Die Argonmessungen wurden mit den drei oben erwähnten Farbfiltern gemacht. Das Resultat dieser Messungen war folgendes:

Bei den mit kleinen Zusätzen von Sauerstoff und Stickstoff aufgenommenen Kurven scheint die S—V-Beziehung gut erfüllt. Man erhält ohne und mit Magnetfeld je eine gute Gerade, aus der man die Abfallkonstanten k und k_m ablesen und mit den theoretisch zu erwartenden

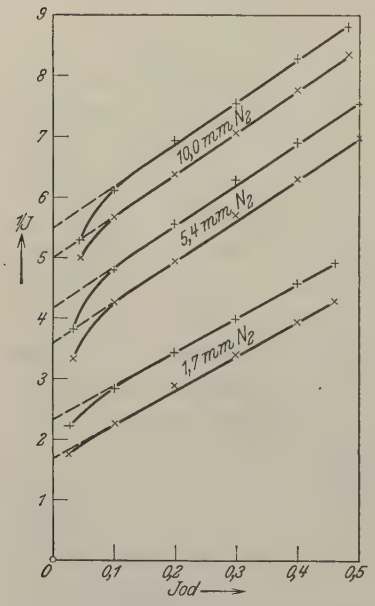

Fig. 6. Messungen der Molekularintensität von Jod bei variierten Joddrucken und verschiedenen konstanten Stickstoffzusätzen.

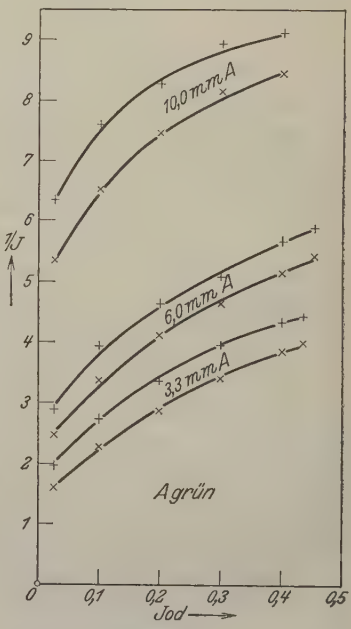

Fig. 7. Messungen an Jod bei verschiedenen Argonzusätzen, durch ein grünes Farbfilter beobachtet.

vergleichen kann. Anders wird es jedoch bei größeren Fremdgaszusätzen. Dort treten bei den kleineren Joddrucken Abweichungen von der Geradlinigkeit auf in dem Sinne, daß die Intensitäten bei kleinen Joddrucken im Verhältnis zu denen bei großen Drucken zu groß sind. Diese Abweichungen sind bei den mit Magnetfeld aufgenommenen Messungen noch größer als bei denen ohne Feld. (Als Beispiele seien die mit Stickstoff und Argon grün gemessenen Kurven wiedergegeben.)

Die Konstanten k in der Tabelle sind dadurch gewonnen, daß die durch die Punkte bei höherem Joddruck gelegte Gerade ohne Rücksicht auf die

Abweichungen bei kleinen Drucken extrapoliert wurde. Da diese Abweichungen bei größeren Fremdgaszusätzen größer werden, so ist anzunehmen, daß auch bei kleineren Fremdgaszusätzen und bei noch kleineren Joddrucken als den hier untersuchten solche Abweichungen auftreten. Diese Extrapolation hat also keinen physikalischen Sinn und kann nur die Kurvenform bei höheren Joddrucken charakterisieren.

Die mit Argonzusatz aufgenommenen Kurven sind in der Regel gar keine Geraden. Nur die mit 3,3 mm Argon und gelbem Filter aufgenommene Kurve scheint einigermaßen gerade, die mit 6 mm Argon und gelbem Filter gemessenen Kurven haben bei den letzten Punkten schon sehr starke Abweichungen und die bei 10 mm aufgenommenen zeigen überall starke Krümmung.

Man könnte glauben, daß diese Abweichungen durch verkehrte Korrektur auf Absorption und Reabsorption verursacht wären. Wie oben erwähnt, ergibt sich aber auch mit Stickstoffzusatz die gleiche Korrektur wie bei reinem Jod. Mit Argonzusatz wurde die Korrektur nicht gemessen. Jedoch sieht man leicht, daß die Krümmung bei den Argonkurven nicht durch falsche Korrektur entstanden sein kann. Trägt man nämlich die unkorrigierte Kurve $1/J$ auf, so ergibt sie sich auch als nach der Druckachse zu konkav, während die unkorrigierte Kurve nach der Druckachse zu konvex sein sollte, da die Korrektur eine Streckung der rohen Kurve bewirkt. Selbstverständlich wurden die für die verschiedenen Filterfarben verschieden starken Korrekturen verwendet; für die roten Teile des Spektrums ist diese Korrektur viel geringer (s. S. 95).

Die mit Magnetfeld gemessenen, als $1/J_m$ aufgetragenen Messungen laufen bei höheren Joddrucken den ohne Feld gemessenen parallel. Bei kleineren Drucken nähern sich jedoch regelmäßig die beiden Kurven $1/J$ und $1/J_m$. Dieses Ergebnis liegt in dem gleichen Sinne wie das der vorher mitgeteilten Messungen an reinem Jod wie an konstantem Jod und variiertem Fremdgasdruck: Im Verhältnis zu der bei niedrigen Drucken herauskommenden magnetischen Auslöschung ist die sich bei hohen Drucken ergebende zu groß; es ergibt sich also immer eine Vergrößerung des wirksamen Stoßradius durch das Magnetfeld.

Die Messungen an Argon waren nicht genau genug, um über die magnetische Auslöschung viel sagen zu können. Die Punkte liegen für rotes, grünes und gelbes Filter bei allen Kurven unsystematisch über- und untereinander. Daraus kann man mit einiger Wahrscheinlichkeit schließen, daß die magnetische Auslöschung für alle drei Farben gleich ist (vgl. S. 101). Das würde bedeuten, daß trotz des verschiedenen Verlaufs der Auslöschungs-

kurven für die verschiedenen Farben die Lebensdauer der Jodmoleküle für die verschiedenen Farben gleich ist. Da aber nach der Ableitung der Formel von Stern und Volmer der Abfall der Kurven durch die Änderung der Lebensdauer bewirkt wird, so steht man hier vor dem Widerspruch, daß sich aus dem Verlauf der Auslöschungskurven durch Argon eine für die drei Farben verschiedene, aus der von Argon + Magnetfeld eine für die drei Farben gleiche Lebensdauer ergibt. Man kann vielleicht in der bei Edelgasen auftretenden Überführung eine Erklärung dafür finden. Die geringere Schwächung der „roten" Kurve kann auch daher kommen, daß durch die Zusammenstöße die Moleküle vom grünen in den roten Teil des Spektrums überführt werden, daß also der rote Teil des Spektrums bei wachsendem Argondruck stärker angeregt wird. Allerdings müßte dann die Auslöschungskurve eine andere Form haben, man zeigt leicht durch einen dem Stern-Volmerschen analogen Gedankengang, daß die Kurve die Form

$$J = J_0 \frac{1 + b \cdot p}{1 + k p}$$

haben müßte. Nun erfüllt die Kurve für Argon rot die $S - V$-Beziehung recht gut, so daß von der anderen Kurvenform keine Andeutung zu sehen ist. Diese ganzen Fragen bedürfen zu ihrer Klärung noch genauerer Messungen.

Die Tabelle gibt für die Messungen mit Stickstoff und Sauerstoff einen Vergleich der Werte k, wie sie sich aus den Messungen und aus der Theorie ergeben und im übrigen eine Zusammenstellung der Resultate,

Zusammenstellung der Resultate.

Messungen an	k		
	Gemessen	Auf Joddruck 0 reduziert	Nach S–V berechnet
Jod	13,—	13,—	—
N_2 bei 0,16 mm Jod	0,455 → 0,48	1,42 → 1,50	—
N_2 „ 0,027 „ Jod	1,14 → 1,33	1,54 → 1,80	—
O_2 „ 0,16 „ Jod	0,633	2,03	—
Ar „ grün	0,416	1,31	—
Ar „ gelb	0,333	1,05	—
Ar „ rot	0,168	0,53	—
Jod + 1,2 mm O_2 .	5,25 → 5,78	—	3,74
Jod + 2,7 „ O_2 .	3,38	—	2,37
Jod + 4,— „ O_2 .	1,48	—	1,41
Jod + 7,6 „ O_2 .	0,96	—	0,79
Jod + 1,7 „ N_2 .	3,56 → 4,—	—	3,78
Jod + 5,4 „ N_2 .	1,86	—	1,46
Jod + 10,— „ N_2 .	1,37	—	0,83

soweit sie sich überhaupt durch Zahlen fassen lassen. (Das k_F für Stickstoff wurde für die Berechnung zu $k_F = 1{,}56$ angenommen, als vernünftiges Mittel aus den vier vorhandenen Werten). Es zeigt sich an den Messungen an Jod mit konstantem Fremdgaszusatz, daß die theoretischen Werte für k im allgemeinen niedriger liegen als die gemessenen. Das würde bedeuten, daß sich die Stoßwirkungen von Jod und Fremdgas nicht einfach addieren, sondern daß, ähnlich wie es sich beim Zusammenwirken von Jod und dem Magnetfeld ergeben hat, das Zusammenwirken eine stärkere Auslöschung ergibt als aus den Einzelwirkungen zu erwarten ist. Der Abfall der Intensität ist bei kleinen Joddrucken noch steiler als bei großen, die Verkoppelung zwischen den Stoßwirkungen von Jod und Fremdgas bei kleinen Joddrucken noch stärker als bei großen. Aus sämtlichen Messungen ergibt sich also, daß die $S - V$-Beziehung in bezug auf das Zusammenwirken verschiedener die Fluoreszenz auslöschender Einflüsse nie erfüllt ist, es ergibt das Zusammenwirken immer eine stärkere Auslöschung als man aus den Einzelwirkungen erwarten sollte.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Prof. Dr. P. Pringsheim hin unternommen, dem ich dafür und für sein stetes Interesse auch hier herzlichst danken möchte.

Lebenslauf.

Ich, Wolfgang Friedrich Berg, bin am 30. März 1908 als Sohn des Dr. phil. Otto Berg und seiner Frau Julie geb. Zuntz zu Göttingen geboren.

Ich besuchte nacheinander das humanistische Gymnasium zu Zehlendorf, das Realgymnasium zu Schmargendorf und schließlich das Grunewald-Gymnasium, sämtlich zu Berlin. Die Reifeprüfung bestand ich Ostern 1927. 10 Semester studierte ich Physik an der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin. Während mehrerer Ferien war ich als Ferienstudent bei der Firma Siemens und Halske und veröffentlichte aus dem dortigen Laboratorium eine Arbeit über Gitterstörungen in Kristallen.

Meinen akademischen Lehrern, den Herren Professoren: Bieberbach, Dessoir, Hammerstein, Köhler, v. Laue, v. Mises, Nernst, Planck, Pringsheim, Schlenk, Schmidt, Schrödinger, Wehnelt und den Herren Privatdozenten Czerny, Feigl, Kallmann, London, und Frau Pollaczek möchte ich hiermit bestens danken.

Seit Ostern 1930 bin ich als Assistent am physikalischen Institut der Universität tätig.